

⑤

Int. Cl.:

C 01 b, 33/12

A 62 d, 1/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.:

12 i, 33/12

61 b, 2

⑩
⑪

Offenlegungsschrift 2 107 082

⑫
⑬
⑭

Aktenzeichen: P 21 07 082.6
Anmeldetag: 15. Februar 1971
Offenlegungstag: 26. August 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯
⑰
⑱
⑲

Unionspriorität
Datum: 16. Februar 1970
Land: Großbritannien
Aktenzeichen: 7385-70

⑳
㉑
㉒
㉓

Bezeichnung: Oberflächenbehandeltes pulverförmiges Siliciumdioxid und Verfahren
zur Herstellung desselben

㉔
㉕
㉖

Zusatz zu: —
Ausscheidung aus: —
Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London

Vertreter: Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 8000 München

㉗

Als Erfinder benannt: Cottrell, Arnold George, Runcorn, Cheshire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

200101711

8.71 109 835/1501

11/80

ORIGINAL INSPECTED

PATENTANWALTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER
Fernruf: *26 60 60

8 MÜNCHEN 5,
Müllerstraße 31

2107082
15. FEB. 1971

Mappe 22481-Dr. K.
Case MD 22520

Imperial Chemical Industries Ltd.
London, Großbritannien

Oberflächenbehandeltes pulverförmiges Siliciumdioxid und Ver-
fahren zur Herstellung desselben

Priorität: 16.2.1970 - Großbritannien

Die Erfindung bezieht sich auf die Oberflächenbehandlung von Teilchen und insbesondere auf die Oberflächenbehandlung von Siliciumdioxidteilchen.

Es ist bekannt, daß die Oberflächeneigenschaften von Feststoffen modifiziert werden können, wenn man ein Silan oder Siloxan aufbringt, welches oftmals polymerisiert und dabei auf der Oberfläche eine Polysiloxan- oder Silikonschicht bildet. Durch eine solche Behandlung wird eine normaler-

109835/1501

- 2 -

weise hydrophile Oberfläche hydrophob gemacht. Wenn diese Behandlung auf die einzelnen Teilchen von Pulvern angewendet wird, dann werden die Fließeigenschaften der Pulver selbst oder die Fließeigenschaften von anderen festen Pulvern, denen diese behandelten Teilchen zugesetzt worden sind, verbessert. Es können jedoch dabei andere Eigenschaften stark verschlechtert werden, wie z.B. die Eigenschaften, die von der Anwesenheit von hydrophilen Gruppen auf der Oberfläche oder von der Anziehung anderer hydrophiler Gruppen durch diese Oberfläche abhängen. So wurde beispielsweise beobachtet, daß die meisten bekannten Silan- und Siloxanbehandlungen von Siliciumdioxid die Oberfläche so hydrophob machen, daß das Siliciumdioxid einen Zusammenbruch der meisten wässrigen Schäume verursacht. So wurde gefunden, daß aus vielen Gründen, von denen die Schaumverträglichkeit nur ein Beispiel ist, ein teilchenförmiges Siliciumdioxid nötig ist, welches Eigenschaften besitzt, die zwischen den Eigenschaften von unbehandeltem und hydrophobem Siliciumdioxid liegen.

So wird gemäß der Erfindung ein oberflächenbehandeltes pulverisiertes Siliciumdioxid vorgeschlagen, welches eine Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und einen Hydrophobizitätsgrad, gemessen durch den weiter unten beschriebenen Methanoltitrationstest, im Bereich von 5 bis 35 besitzt.

Gemäß der Erfindung wird weiterhin ein pulverisiertes Siliciumdioxid vorgeschlagen, welches eine Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und welches mit einer Organosiliciumverbindung in der Weise behandelt worden ist, daß seine Oberfläche einen Hydrophobizitätsgrad, gemessen durch den weiter unten beschriebenen Methanoltitrationstest, im Bereich von 5 bis 35 besitzt.

109835/1501

3

ziert, welche einen Hydrophobizitätsgrad besitzen, der zwischen dem unbehandelten Siliciumdioxid mit einer hydrophilen Oberfläche und einem behandelten Siliciumdioxid, dessen Oberfläche vollständig hydrophob gemacht worden ist, liegt.

Der "Methanoltitrationstest", der hier zur Bestimmung des Hydrophobizitätsgrads eines behandelten Siliciumdioxids verwendet wird, wird wie folgt ausgeführt. 0,2 g des zu prüfenden Pulvers werden in 50 ml Wasser, das sich in einem konischen 250 ml-Kolben befindet, eingebracht. Methanol wird aus einer Burette eintitriert, bis das gesamte Siliciumdioxid benässt ist, wobei der Endpunkt dadurch zu beobachten ist, daß das gesamte Pulver sich als Suspension in der Flüssigkeit befindet. Vor dem Erreichen des Endpunktes sind einige Teilchen oder Agglomerate zu beobachten, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Der Hydrophobizitätsgrad wird ausgedrückt als Prozentsatz des Methanols im Flüssigkeitsgemisch aus Methanol und Wasser, wenn der Endpunkt erreicht ist.

Es ist bekannt, daß Silanolgruppen auf der Oberfläche von unbehandeltem Siliciumdioxid anwesend sind, und es wird angenommen, daß der Ersatz von Silanolgruppen durch Gruppen, die in einem freien Kohlenwasserstoffradikal, wie z.B. einem Alkyl- oder Phenylradikal, endigen, den Charakter der Oberfläche von hydrophil nach hydrophob verändern. Jedoch ist es nicht nötig, alle Silanolgruppen zu ersetzen, um den hydrophilen Charakter wirksam zu beseitigen. Es ist möglich, daß die den hydrophoben Charakter verleihenden Gruppen die Oberfläche derart bedecken und u.U. über den Silanolgruppen liegen, daß der hydrophile Charakter der Ober-

fläche verlorengeht und daß das Siliciumdioxid "vollständig" hydrophob wird. Dieser Ausdruck wird hier definitionsgemäß für solche fein zerteilte Siliciumdioxide verwendet, die beim oben beschriebenen Methanoltitrationstest einen Wert von mehr als 40 ergeben.

Die Siliciumdioxide mit einem "mittleren" hydrophoben Charakter, welche gut ausgewogene Eigenschaften besitzen, ergeben beim Methanoltest Werte von 5 bis 35. Es wird bevorzugt, Siliciumdioxidpulver zu verwenden, die bei diesem Test Werte von 15 bis 35 ergeben. Die letzteren sind bei den verschiedensten in der Folge beschriebenen Anwendungen vorzuziehen. Für eine optimale Ausgewogenheit zwischen guten Fließeigenschaften und einer guten Verträglichkeit mit Schäumen, insbesondere Feuerbekämpfungsschäumen, wird ein Siliciumdioxid mit Werten von 20 bis 30 bei diesem Test bevorzugt.

Hydrophiles fein zerteiltes Siliciumdioxid, welches oftmals als Siliciumdioxid mit "hoher Oberfläche" oder als "colloidales" Siliciumdioxid bezeichnet wird, kann durch die verschiedensten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. durch pyrogene Methoden oder durch die Ausfällung und Trocknung von dispergierten Siliciumdioxidsolen. Die Oberfläche kann beispielsweise 10 bis $70 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 100 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei die jeweils gewählte Oberfläche (oder umgekehrt die jeweils gewählte Teilchengröße) von den vorgesehenen Anwendungen abhängt. Alle die oben beschriebenen hydrophilen Siliciumdioxide sind als Ausgangsmaterialien, aus denen das erfahrungsgemäß Produkt hergestellt werden kann, geeignet. Es wird jedoch bevorzugt, ein Siliciumdioxid der "Aerosil"-Type mit einer niedrigen Schüttdichte zu verwenden.

Der im erfindungsgemäßen Produkt erforderliche Hydrophobizitätsgrad kann dem Siliciumdioxid durch verschiedene Methoden erteilt werden, beispielsweise durch chemische Behandlung der Oberfläche mit einem Silan, einem Siloxan oder einer Mischung aus Silanen und Siloxanen.

Diese chemischen Behandlungsmethoden können auf mindestens drei Wegen so eingerichtet werden, daß der gewünschte Hydrophobizitätsgrad erzielt wird:

- (1) Methylgruppen sind klein und erzeugen eine hohe Hydrophobizität, aber es können weniger hydrophobe Kohlenwasserstoffgruppen, wie z.B. Äthyl, Phenyl und Alkoxymethyl, chemisch an die Oberfläche gebunden werden.
- (2) Die Oberflächenbedeckung von hydrophoben Gruppen kann beschränkt werden durch entweder (a) Verwendung einer kleinen Konzentration des Reagenzes, die unzureichend ist, mit all den Silanolgruppen auf der Oberfläche zu reagieren, oder (b) Verwendung von massigen hydrophoben Gruppen, so daß sterische Faktoren die Packung von ausreichend Gruppen verhindert. (a) ist schwierig reproduzierbar zu kontrollieren, und (b) ist ein halb-theoretisches Konzept, welches vermutlich arbeitet, wenn gewisse Gruppen, wie z.B. Trimethylsilyl- oder tert-Butylsilylgruppen, zugesetzt werden.
- (3) Die hydrophoben Gruppen können willkürlich auf der Siliciumdioxidoberfläche durch hydrophile Gruppen unterbrochen werden, wie z.B. durch Alkoxygruppen oder Polyäthergruppen, indem solche Gruppen chemisch an die Oberfläche gebunden werden. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß man sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen in eine Organosiliciumverbindung einführt, oder dadurch, daß man das Siliciumdioxid mit zwei Verbindungen umsetzt, mit welchen die beiden Gruppen gesondert angeknüpft werden können.

Ein bevorzugtes Verfahren für eine derartige Behandlung der Oberfläche besteht darin, daß man pulverisiertes Siliciumdioxid mit einem im wesentlichen wasserfreien monomeren Silan umsetzt, welches die Formel $(R)_n\text{-Si-(L)}_{4-n}$ aufweist, worin n für 1, 2 oder 3 steht, (R) für eine hydrophobe Gruppe steht, die nicht mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche reaktionsfähig ist, und (L) für eine Gruppe steht, die mit den Silanolgruppen auf der Siliciumdioxoberfläche reaktionsfähig ist.

Die Gruppe L kann beispielsweise eine niedrige Alkoxygruppe, ein Chlor- oder Bromatom oder eine Acylgruppe sein. Die niedrige Alkoxygruppe ist im allgemeinen eine Gruppe, die bis zu 5 Kohlenstoffatome enthält, und sie kann entweder eine primäre oder sekundäre Alkoxygruppe oder eine alkyläther-substituierte Oxygruppe sein, wie z.B. eine Gruppe der Formel $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Es ist manchmal vorteilhaft, zwei oder verschiedene Gruppen L anwesend zu haben, da normalerweise sekundäre Alkoxygruppen gegenüber der Silanolgruppe auf der Oberfläche weniger reaktionsfähig sind als primäre Alkoxygruppen und da deshalb eine größere Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie intakt bleiben und somit der Oberfläche einen bestimmten hydrophilen Charakter verleihen können, nachdem die Silanmoleküle mit ihren hydrophoben Gruppen R angeknüpft worden sind. Die Gruppe L ist besonders bevorzugt eine Äthoxygruppe, und es wurde beobachtet, daß ein besonders geeignetes Silan eine Verbindung $R\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ ist, worin R eine weiter unten angegebene Gruppe darstellt.

Die Gruppe R kann eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe sein, wobei die Substitution mit einem Atom oder mit einer Gruppe erfolgt, das bzw. die gegenüber dem Siliciumdioxid stabil und inert ist, wie z.B. Chlor, Fluor, Trifluoromethyl, Alkyl- oder Aryläther. Die Kohlenwasserstoffgruppe wird im allgemeinen

eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl-, Benzyl-, Toly1-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppe sein.

Wenn in den Verbindungen n nicht für 1 steht, dann können die Gruppen R gleich oder verschieden sein, und weiterhin kann dann eine dieser Gruppen eine Alkylätherbindung enthalten oder die ganze Gruppe kann eine Polyalkylenäthergruppe sein. Wenn eine Gruppe R eine ziemlich große Gruppe ist, d.h. wenn sie mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweist, dann wird es bevorzugt, daß die anderen Gruppen R kleine Gruppen sind, wie z.B. Methyl- oder Äthylgruppen. Silane, die nur eine Gruppe R enthalten (d.h. wenn n für 1 steht) werden besonders bevorzugt, und zwar insbesondere dann, wenn die andere Gruppe eine Alkoxygruppe ist, wie z.B. Phenyltrichlorosilan, n-Propyltrichlorosilan, Methyltriäthoxysilan, Alkyl-triäthoxy-silane, worin die Alkylkette lang ist; Methyltriäthoxysilan ist am leichtesten zu verwenden.

Als Alternative zu einer Verbindung, wie sie oben beschrieben wurden, kann ein Silan verwendet werden, das einen hydrophilen Substituenten für entweder eine Gruppe R oder eine Gruppe L aufweist. Der hydrophile Substituent ist in zweckmäßiger Weise eine nicht-ionische Polyätherkette, beispielsweise eine Polyäthylenoxidkette.

Gewisse reaktionsfähige Silane (beispielsweise Dimethyl-dichlorosilan) sind schwieriger zu verwenden als andere, da sie zu leicht ein Siliciumdioxid mit einer Oberfläche ergeben, die hydrophober ist, als es gemäß der Erfahrung erwünscht wird. Die Kontrolle der Reaktion, um gerade die richtige Ausgewogenheit zwischen hydrophobem und hydrophilem Charakter der Oberfläche zu erzielen, wird leichter mit beispielsweise Trimethylchlorosilan erzielt.

weshalb dieses bei der Herstellung des erfundungsgemäßen Produkts gegenüber Dimethyldichlorosilan bevorzugt wird. Es wird angenommen, daß die Trimethylsilylgruppe, welche eine massive Gruppe ist, vermutlich keine zu große Bedeckung der Oberfläche mit hydrophoben Gruppen erlaubt. Aus diesem Grunde sollte die Natur und die Größe der Gruppen, die im Silan anwesend sind, gemeinsam mit der Oberfläche des Siliciumdioxids berücksichtigt werden, wenn die Konzentration des Silans, die mit dem Siliciumdioxid umgesetzt werden soll, bestimmt wird.

Um sicherzustellen, daß zumindest ein wesentlicher Anteil des Silans nicht polymerisiert, bevor es mit der Oberfläche reagiert, wird das Silan vorzugsweise trocken gehalten, bis es die Oberfläche des Siliciumdioxids berührt. Nachdem die Oberfläche mit dem Silan behandelt worden ist, kann eine chemische Reaktion zwischen dem Silan und der Oberfläche durch Wasser und/oder Wärme gefördert werden.

Wasserspuren sind auf einer Kieselzsäurehaltigen Oberfläche nahezu immer anwesend, und es kann ausreichend Wasser im Siliciumdioxid anwesend sein, um die Reaktion mit dem Silan zu fördern. So kann ein Siliciumdioxid mit hoher Oberfläche bis zu 3 Gew.-% Wasser (0,5 bis 1,5% sind erwünscht) enthalten, da diese Wasserkonzentration die Reaktion des monomeren Silans mit den Siliciumdioxidteilchen in zweckmäßiger Weise fördert. Es kann nötig sein, den Feuchtigkeitsgehalt des Siliciumdioxids zu verringern, beispielsweise durch Trocknen während ungefähr 1 st bei einer Temperatur von 50 bis 70°C. Das Silan kann dann dem Siliciumdioxid zugesetzt werden, wobei heftig gemischt wird, und wenn die chemische Reaktion langsam verläuft, dann ist es zweckmäßig, das behandelte Siliciumdioxid, gegebenenfalls

in einem langsamen Stickstoffstrom, auf eine Temperatur von 40 bis 100°C, vorzugsweise 55 bis 70°C, zu erhitzen. Das Erhitzen wird vorzugsweise unter einer wasserhaltigen Atmosphäre, beispielsweise in einem geschlossenen Behälter, oder in einem Ofen, durch den kontrollierte Mengen Dampf hindurchgeführt werden, ausgeführt. Es besteht weniger die Notwendigkeit zu einer Erhitzung des Siliciumdioxids, wenn reaktionsfähige Verbindungen, wie z.B. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ verwendet werden.

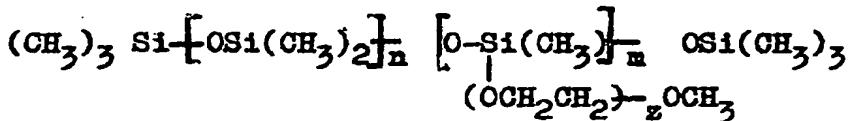
Die Konzentrationen des Silans oder Siloxans, die für die Behandlung von Siliciumdioxid hoher Oberfläche bevorzugt werden, sind mindestens 1 Gew.-%, beispielsweise 1 bis 30 Gew.-%, Silan, welches dem Siliciumdioxid zugesetzt wird, aber Konzentrationen von 10 bis 20% werden bevorzugt, wenn ein Alkoxy silan verwendet wird, und Konzentrationen von 5 bis 15% werden bevorzugt, wenn ein Chlorosilan verwendet wird. Die Gewichtszunahme kann durch das Ausmaß der möglichen Bedeckung der Oberfläche beschränkt werden, wobei sterische Faktoren vermutlich wichtiger sind als die Gesamtkonzentration des anwesenden Silans.

Eine Behandlung von kieselsäurehaltigen Oberflächen, wie sie oben beschrieben wurde, erteilt der Oberfläche einen gewissen hydrophoben Charakter, aber es wird angenommen, daß sie sie nicht vollständig hydrophob macht.

Andere Siliciumverbindungen als die Silane können für eine Reaktion mit den Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche verwendet werden und das erfindungsgemäße Produkt erzeugen. Symmetrische Siloxane und Silazane sind besonders geeignet, da sie vermutlich eine Neigung besitzen, sich in zwei oder mehr identische

reaktionsfähige Gruppen ($-\text{SiR}_3$) zu spalten, die ein Siliciumatom enthalten, und solche Gruppen werden an das Siliciumdioxid in ähnlicher Weise wie bei der Reaktion mit den monomeren Silanen der Formel R_3SiL an das Siliciumdioxid gebunden. So können beispielsweise die Verbindungen Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan und sym-Divinyltetramethyldisiloxan in ziemlicher Weise verwendet werden, Siliciumdioxid mit einer mittleren Hydrophobizität zu erzielen.

Siloxanpolymere sind schwierig mit einem Siliciumdioxid in Reaktion zu bringen, um den gemäß der Erfindung gewünschten Hydrophobizitätsgrad zu erzielen. Sie reagieren leicht mit Siliciumdioxid, aber es besteht eine starke Neigung, daß das Siliciumdioxid hydrophober wird, als es gemäß der Erfindung erwünscht ist. Jedoch kann ein Polysiloxan, welches hydrophile Gruppen als Substituenten am Siliciumatom enthält, zweckmäßiger Weise verwendet werden. Die hydrophilen Gruppen, wie z.B. Oxyalkylengruppen oder Hydroxyalkylen-gruppen, wiegen den hydrophoben Charakter der Polysiloxankette aus, wobei ein Siliciumdioxid gemäß der Erfindung erzeugt wird. So können geeignete Polysiloxane folgende allgemeine Formel aufweisen:



Durch eine geeignete Auswahl der Größen von n , m und z kann ein Belag auf einem pulverisierten Siliciumdioxid der gewünschten Hydrophobizität beim erfindungsgemäßen Produkt erzielt werden.

Polysilokane werden manchmal durch eine Reaktion zwischen Alkyl- oder Arylchlorosilanen in Gegenwart von Wasser hergestellt. Die verwendeten Silane sind im allgemeinen Gemische aus Mono-, Di- und Trichlorosilanen der allgemeinen Formel $(R_xSi-Cl)_{4-x}$, worin R für eine Alkyl- oder Arylgruppe steht und x für 1, 2 oder 3 steht.

Es können die verschiedensten Kettenlängen oder Verzweigungsgrade erzielt werden, indem die relativen Verhältnisse der Mono-, Di- und Trichlorosilane verändert werden. Es kann beobachtet werden, daß, wenn der Anteil des Trichlorosilans hoch ist, eine beträchtliche Verzweigung eingeführt werden kann, und daß, wenn eine für den Abschluß aller Verzweigungen enden mit einer SiR_3 -Gruppe undzureichende Konzentration Monochlorosilan vorliegt, hydrophile Silanolgruppen an den Enden der Verzweigungen durch Hydrolyse einer $Si-Cl$ -Gruppe gebildet werden.

Eine Mischung aus Chlorosilanen, wie sie oben beschrieben wurde, kann zur Behandlung von pulverisiertem Siliciumdioxid verwendet werden, und wenn der Anteil des Trichlorosilans hoch ist, dann wird ein besonders hydrophobes erfindungsgemäßes Siliciumdioxid gebildet. Die Anteile der Silane können beispielsweise sein:

Mono- (R_3SiCl) - 2 bis 5%
 Di- (R_2SiCl_2) - 65 bis 82%
 Tri- $(RSiCl_3)$ - 15 bis 30%

Sie können als Dampfgemisch dem pulverisierten Siliciumdioxid zugegeben werden, und eine Reaktion tritt dabei auf der Oberfläche der Teilchen ein, weil im allgemeinen ausreichend Wasser anwesend ist. Nötigenfalls kann aber auch Wasser zugegeben werden. Eine Mischung aus Silanen, wie sie oben beschrieben wurde, worin R CH_3 ist, wird

109835 / 1501

bevorzugt.

In vielen anderen Zweigen der Technologie, wo Siliciumdioxid verwendet wird, ist ein teilweise hydrophobes Siliciumdioxid nützlich, und zwar insbesondere bei Anwendungen, bei denen wässrige und nicht-wässrige Systeme eine Rolle spielen. Der besondere Charakter seiner Oberflächeerteilt dem Produkt Eigenschaften die bisher bekannte Siliciumdioxide nicht besitzen. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Oberflächenbehandlung sorgfältig und mit Genauigkeit durchgeführt werden muß, damit man ein Produkt erhält, welches den hier angegebenen Hydrophobizitätsgrad besitzt.

Hydrophobes Siliciumdioxid findet weite Verwendung als Rieselzusatz für Pulver, ein Zusatz, der ein Zusammenbacken bei der Lagerung verhindert und das Ablassen aus dem Lagerbehälter erleichtert und auch die Rieselfähigkeit des Pulvers verbessert. Das hier beschriebene teilweise hydrophobe Siliciumdioxid ist für diesen Zweck im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 %, vorzugsweise 0,5 bis 2,5%, brauchbar, da es die Neigung der hydrophoben Form verringert, einen Zusammenbruch eines Schaums zu verursachen. So kann das erfindungsgemäße Siliciumdioxid als Rieselzusatz für Feuerbekämpfungspulver verwendet werden, um sie schaumverträglich zu machen, eine Eigenschaft, welche für ein Feuerbekämpfungspulver sehr erwünscht ist, damit man nach dem Löschen mit einem trockenen Pulver noch eine Schaumdecke aufbringen kann.

Pulver und teilchenförmige Feststoffe können im allgemeinen in günstiger Weise mit einem teilweise hydrophoben Siliciumdioxid als Rieselzusatz oder Antizusammenbackzusatz behandelt werden. Das teilweise hydrophobe Siliciumdioxid ist besonders nützlich, wenn es einem pulverisierten

Feststoff zugesetzt wird, der beim Gebrauch mit einem wässrigen System in Berührung kommt oder in einem wässrigen System wirken soll. So kann dieses Siliciumdioxid in vorteilhafter Weise festen Düngemitteln und Detergenzpulvern oder pharmazeutischen Pulvern zugesetzt werden, um eine erwünschte Ausgewogenheit zwischen einer stabilen Lagerfähigkeit bei einer minimalen Absorption und dem Vermögen, für die Verwendung in Wasser suspendierbar oder lösbar zu sein, zu erzielen. Diese Form von Siliciumdioxid ist besonders vorteilhaft in Detergenzpulvern, die zur Herstellung eines stabilen Schaums verwendet werden sollen, wie z.B. eines geschäumten Gels, wie es in der britischen Patentanmeldung 5590/70 beschrieben ist.

Siliciumdioxid wird zum Eindicken von Siliconölen verwendet, um Schmierstoffe herzustellen, und da der hydrophile/hydrophobe Charakter der Oberfläche wichtig ist, ergibt das erfindungsgemäße behandelte Siliciumdioxid eine Verbesserung gegenüber bekannten Siliciumdioxiden. Es wurde beobachtet, daß die Arbeitsstabilität (gemessen durch einen benäßten Konuspenetrometer) eines Siliconölschmierstoffs verbessert wird, wenn 5 bis 30% teilweise hydrophobes Siliciumdioxid, wie es hier beschrieben ist, der Zusammensetzung zugegeben werden. Die bevorzugte Konzentration beträgt 12 bis 20 Gew.-%.

Das teilweise hydrophobe Siliciumdioxid ergibt auch mit anderen Ölen und Crems verbesserte Emulsionen, wie z.B. mit kosmetischen Crems, wie z.B. Handcrems und Gesichtcrems. Gelfarben und thixotrope und Emulsionsfarben können durch die Einarbeitung von teilweise hydrophobem Siliciumdioxid verbessert werden, wobei eine bessere Mischung der Feststoffe mit sowohl dem hydrophoben als auch den hydrophilen Bestandteilen erhalten wird.

In vielen organischen Schaumpräparaten ist ein Füller oder Eindicker erwünscht, aber es ist natürlich nötig, daß der Zusatz ein solcher ist, der den Schaum nicht instabil macht. Infolgedessen werden Schaumpräparate zur Herstellung von synthetischen Gummischäumen (wie z.B. Polyurethangummischäume) oder von natürlichen Gummischäumen durch die Verwendung eines teilweise hydrophoben Siliciumdioxids verbessert.

In der Silicongummitechnologie wird Siliciumdioxid als Füller verwendet. Dabei wird ein silan- oder siloxan-modifiziertes Siliciumdioxid bevorzugt, da es leichter in die Gummistruktur einverleibt werden kann und da es deshalb ein verbessertes Produkt ergibt. Auch als Anti-blockierungsmittel in Kunststofffilmen, wie z.B. Verpackungsfilmen, und als Zusatz für die Verbesserung des elektrischen Widerstands von weichgemachten Polymeren, wie z.B. Polyvinylchlorid, findet das erfundungsgemäße Siliciumdioxid Anwendung.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

20 Teile Triäthoxymethylsilan wurden auf 100 Teile "Aerosil"-Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$, das 2% Wasser enthielt, aufgesprüht. Das Silan und das Siliciumdioxid wurden sorgfältig in einem verschlossenen Konusmischer bei Raumtemperatur 2 st gemischt. Das Mischen wurde weitere 24 st bei einer Temperatur von 60°C fortgesetzt. Hierauf wurde der Mischer zur Atmosphäre geöffnet. Das Gemisch wurde 6 st in der gleichen Vorrichtung getrocknet, indem das Mischen 6 st fortgesetzt wurde, wobei das Ventil offen war, um dem Äthanol das Entweichen zu gestatten.

109835/1501

Beispiel 2

30 Teile Triäthoxymethyldisilan wurden über 100 Teile Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ gesprühlt und sorgfältig bei Raumtemperatur damit gemischt. Das Gemisch wurde auf offenen Blechen aufgebreitet, die in einen auf 60°C gehaltenen Ofen gebracht wurden, in den Dampf eingeleitet wurde, um eine konstante Feuchtigkeit aufrecht zu erhalten. Die Reaktion wurde 12 st ablaufen gelassen. Die Dampfzufuhr wurde dann abgeschaltet und das Gemisch wurde im gleichen Ofen weitere 6 st getrocknet.

Beispiel 3

Ein Labortest für Schaumverträglichkeit wurde verwendet, um die dem Siliciumdioxid erteilten Behandlungen zu prüfen.

1 g behandeltes Siliciumdioxid oder 20 g eines trockenen Feuerbekämpfungspulvers, welches 1,5% Siliciumdioxid enthielt, werden mit 30 ml Benzin in einem kleinen Becher gemischt. Die Aufschämmung wird in einen 2 l fassenden Messzylinder eingegossen, weitere 5 ml Benzin werden verwendet, um den Becher auszuwaschen. 25 ml Benzin werden in einen anderen 2 l fassenden Messzylinder als Vergleich geschüttet. Beide Messzylinder werden gewogen. Die beiden Zylinder werden dann mit einem Proteinschaum aus einem Schaumfeuerlöscher gefüllt. (Der Schaum sollte ein Expansionsverhältnis zwischen 7 und 8 aufweisen.) Eine Stoppuhr wird gestartet, wenn die Zylinder gefüllt sind. Die beiden Zylinder werden wieder gewogen, und die halbe Ablaufzeit sowohl der Probe als auch der Vergleichsprobe werden gemessen. Hierauf kann dann der Wert

$$100 \times \frac{\text{halbe Ablaufzeit der Probe}}{\text{halbe Ablaufzeit der Vergleichsprobe}} = 109835 / 1501$$

Gemessen werden (% F.C.)

Der Test wurde auch auf 20 g eines trockenen Feuerbekämpfungspulvers, welches 1 g von dem Siliciumdioxid als Zusatz enthielt, angewendet. Die Resultate, die durch den Schaumverträglichkeitstest für verschiedene behandelte Siliciumdioxide und für 1,5% der gleichen behandelten Siliciumdioxide erhalten wurden, die einem Feuerbekämpfungspulver zugesetzt worden sind, das gemäß Beispiel 1 der britischen Patentsschrift 1 168 092 hergestellt worden war, sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Zur Behandlung des Siliciumdioxids verwendetes Silan oder Silicon	Werte für % F.C.	
	nur behandeltes Siliciumdioxid	Feuerbekämpfungspulver mit einem Gehalt an 1,5% behandeltem Siliciumdioxid
Methyltriäthoxysilan	63	62
"	70	
n-Propyl-trichlorosilan	80	
Tris-β-chloroäthoxymethylsilan	68	
Phenyl-trichlorosilan	76	
Hexamethylsiloxan	57	
EP5904 (C ₁₄ -langkettiges-Alkyltriäthoxysilan)	65	68
Trimethylchlorosilan	54	62

Proben von chemischen Trockenpulvern, die Resultate von mehr als 50 bei den % F.C.-Werten ergeben, sind normalerweise gemäß U.S. Underwriters Test for Fire-Fighting Chemicals zufriedenstellend.

Mit Methyltriäthoxysilan (wie in Beispiel 1) behandeltes Siliciumdioxid wurde auch einem Natriumbicarbonat-Feuerlöschpulver zugesetzt, und es wurden % F.C.-Werte von mehr als 50 erhalten; sie lagen typischerweise im Bereich von 60 bis 80.

Beispiel 4

Ein Aerosil-Siliciumdioxid ("Aerosil" 200) wurde mit einer Siliciumverbindung, wie sie in Tabelle 2 gezeigt ist, während eines Zeitraums von 48 bis 72 st bei Raumtemperatur behandelt, worauf sich eine Wärmbehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70°C anschloß, um die Reaktion zuende zu bringen. Das erhaltene Siliciumdioxid wurde einem Methanoltitrationstest auf Hydrophobizität unterworfen und es wurde beobachtet, daß entsprechend der Menge der verwendeten Siliciumverbindung und der Länge der Reaktionszeit die erhaltenen Hydrophobizitätswerte in gewisse Bereiche fielen, wie dies in Tabelle 2 zu sehen ist.

Tabelle 2

Siliciumverbindung	Grad der Hydrophobizität (gemessen durch den Methanoltitrationstest)
Methyl-vinyl-dichlorosilan	34-44
Phenyl-trichlorosilan	15-25
Trimethyl-chlorosilan	30-42
Dimethyl-diäthoxy-silan	25-42
n-Propyl-trichlorosilan	25-35
Hexamethyl-disiloxan	20-30
Diphenyl-dichlorosilan	15-35
Methyl-triäthoxysilan	15-40
C ₁₄ -Alkyl-triäthoxysilan	10-35

109835 / 1501

Beispiel 5

15 Teile Triäthoxymethylsilan wurden auf 100 Teile "Aerosil"-Siliciumdioxid aufgesprüht, das sich in einem erhitzten Bandmischer befand. Die Temperatur des Siliciumdioxids während des Aufspritzens betrug 50 bis 55°C. Das "Aerosil" hatte eine spezifische Oberfläche von 200 m²/g und enthielt 1% Feuchtigkeit. Das Mischen wurde während eines Zeitraums von 2 st bei 50 bis 55°C fortgesetzt. Die Temperatur wurde dann während 12 st auf 65 bis 70°C angehoben. Während dieses Zeitraums wurde ein langsamer Stickstoffstrom über die Oberfläche geblasen, um das als Nebenprodukt anfallende Äthanol zu beseitigen. Der Stickstoffstrom wurde während einer abschließenden 2-stündigen Trockenperiode erhöht.

Beispiel 6

25 Teile Triäthoxymethylsilan wurden über 100 Teile Siliciumdioxid ("Aerosil"; Oberfläche 200 m²/g) gespritzt. Das Siliciumdioxid und das Silan wurden sorgfältig in einem Drei-fachkonusmischer 24 st bei Raumtemperatur gemischt.

Das behandelte Siliciumdioxid wurde in einer Dicke von 38 mm auf offene Bleche ausgebreitet. Diese wurden in einen auf 65°C gehaltenen Ofen gebracht, in den Dampf eingeführt wurde, so daß die Atmosphäre feucht blieb. Die Reaktion wurde 12 st ablaufen gelassen. Der Dampf wurde dann abgeschaltet, und das Siliciumdioxid wurde im gleichen Ofen weitere 2 st getrocknet.

Die Analyse auf die Konzentration an Äthoxygruppen auf dem Siliciumdioxid ergab Werte zwischen 1,1 und 1,4 für das Verhältnis Äthoxy:gesamter Kohlenstoff, wobei der Durchschnittswert 1,25 betrug. Der Wert von 1,25 zeigt, daß das mittlere Molverhältnis von Äthoxy- zu Methylgruppen auf dem Siliciumdioxid 1:1 war.

PATENTANWALTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER
Fernruf: 26 60 60

2107082
19. APR. 1971

13
8 MÜNCHEN 8,
Müllerstraße 31
an 19. 04. 71 eingegangen für
die ursprünglichen Ansprüche
1-28. 1. 5. 71.

Mappe 22481 - Dr. K/Gr

P 21 07 082.6
Imperial Chemical Industries Ltd.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Oberflächenbehandeltes pulverisiertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Hydrophobizitätsgrad, gemessen durch den Methanol-titrationstest, von 5 bis 35 aufweist.
2. Siliciumdioxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrophobizitätsgrad im Bereich von 15 bis 35 liegt.
3. Siliciumdioxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrophobizitätsgrad im Bereich von 20 bis 30 liegt.
4. Siliciumdioxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche im Bereich von 100 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt.
5. Siliciumdioxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrophobizitätsgrad durch chemische Behandlung der Oberfläche mit einer Organosiliciumverbindung erzeugt worden ist.
6. Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines pulverisierten Siliciumdioxids, um das Siliciumdioxid teilweise hydrophob zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einem weitgehend wasserfreien monomeren Silan der Formel

109835/1501
-/-

$(R)_n\text{-Si-}(L)_{4-n}$ zur Reaktion bringt, worin n für 1, 2 oder 3 steht, R für eine hydrophobe Gruppe steht, die gegenüber den Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche nicht-reaktionsfähig ist, und L für eine Gruppe steht, die gegenüber den Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche reaktionsfähig ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist, wobei die Substituenten aus Chlor, Fluor, Trifluoromethyl, Alkyläther und Aryläther ausgewählt sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R eine Methylgruppe ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe L ein Chloratom oder eine Alkoxygruppe mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe L eine Äthoxygruppe ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß n für 1 steht.

13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Silan Methyltriäthoxysilan ist.

14. Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines pulverförmigen Siliciumdioxids, um die Siliciumdioxidteilchen teilweise hydrophob zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Organosiliciumverbindung, die eine hydrophile Gruppe enthält, zur Reaktion bringt.

1
0
8
6
3
5
1
1
5
0
1

- 1 -
24

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Gruppe eine Polyäthylenoxidkette ist.

16. Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines pulverisierten Siliciumdioxids, um das Siliciumdioxid teilweise hydrophob zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einem symmetrischen alkylsubstituierten Siloxan oder Silazan zur Reaktion bringt.

17. Verwendung des teilweise hydrophoben Siliciumdioxids nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von schaumverträglichen Pulverzusammensetzungen, insbesondere Feuerlöschmitteln.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Feuerlöschmittel ein Mittel ist, wie es in der britischen Patentschrift 1 168 092 beschrieben ist.

19. Verwendung des teilweise hydrophoben Siliciumdioxids nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Verträglichmachen von alkalischen Pulvern mit wässrigen Schäumen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des zugesetzten teilweise hydrophoben Siliciumdioxids 0,1 bis 5 % beträgt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des teilweise hydrophoben Siliciumdioxids 0,5 bis 2,5 % beträgt.